

English abstract of reference

1-A04-166

(2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

11-191490

(43)Date of publication of application :

13.07.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 09-360274

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &  
DEV LAB INC

(22)Date of filing :

26.12.1997

(72)Inventor : HOSOKAWA HIDEKI

FUJIKAWA HISAYOSHI

TOKITOU SEIJI

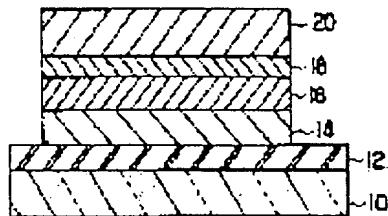
TAGA YASUNORI

### (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong the life of an organic EL element.

SOLUTION: A transparent positive electrode 12, a positive hole transport layer 14, a luminescence layer 16, an electron injection layer 18, and a metal negative electrode 20 are formed on a glass substrate 10. As the material for the electron injection layer 18, a material containing the fluoride of alkaline-earth metal ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) is used. The thickness of the electron injection layer 18 is favorably, for example, 0.1 nm to 20 nm. The fluoride of alkaline-earth metal has little reactivity when water comparing with the



compound of alkaline metal or the oxide of alkaline-earth metal and hardly absorbs water. The lifetime of the element can be markedly extended with compared with the conventional element as maintaining as high as characteristics of the conventional organic EL element, using the compound of the alkaline metal or the oxide of alkaline-earth metal.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-191490

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/14  
33/22

識別記号

F 1

H 0 5 B 33/14  
33/22

A  
A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-360274

(22) 出願日 平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 細川 秀記

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 藤川 久喜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

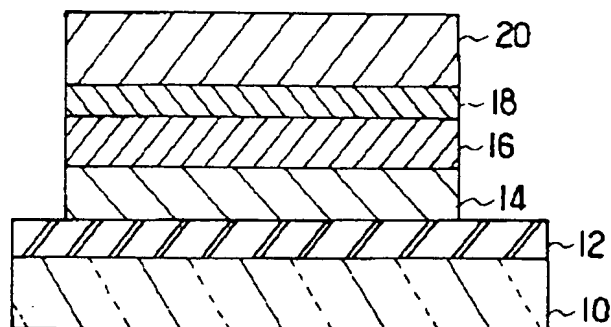
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子の寿命の向上する。

【解決手段】 ガラス基板10上に透明陽極電極12、正孔輸送層14、発光層16、電子注入層18、金属陰極電極20を形成する。そして、電子注入層18の材料としてアルカリ土類金属のフッ化物 ( $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$ ) ) を含むものを用いる。電子注入層18の厚さは、例えば0.1nm~20nmとすることが好適である。アルカリ土類金属のフッ化物はアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べ、水との反応性が小さく、吸水し難い。よって、素子の発光効率は、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物を用いた従来の有機EL素子と同程度の高い特性としつつ、素子の寿命を従来の素子に比較して格段に長くすることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された透明陽極電極と、陰極電極との間に、正孔輸送層、有機材料からなる発光層、電子注入層をこの順で挟持し、

前記陽極電極から前記正孔輸送層を介して前記発光層に正孔を注入し、前記陰極電極から前記電子注入層を介して前記発光層に電子を注入することで前記発光層を発光させる有機エレクトロルミネッセンス素子であり、前記電子注入層として、アルカリ土類金属のフッ化物を含む材料を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一対の電極間に正孔輸送層と、有機材料からなる発光層と、電子注入層とを備え、両電極から正孔輸送層及び電子注入層を介して発光層にキャリアを注入することによって発光層を発光させる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子という）、特に、その電子注入層に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機 EL 素子を利用した平面ディスプレイや、平面光源は、次世代のディスプレイ材料として大きな注目を浴びており、研究開発が盛んに行われている。特に、有機 EL 素子を利用すれば、直流低電圧駆動、高視野角、自発光などの特徴を有する高解像度ディスプレイが実現可能であり、その利用価値は非常に高いと考えられている。

【0003】有機 EL 素子は、ガラス基板上の透明電極（陽極）／発光層／金属電極（陰極）の積層を基本構造とし、陽極には仕事関数の大きな物質が用いられ、陰極には仕事関数の小さな物質が用いられ発光層に有機材料が用いられている。そして、両電極から発光層に注入される正孔と電子とが、発光層で再結合することによって発光する。

【0004】このような有機 EL 素子の実用化に際しては、素子寿命が短いことが問題となっている。短寿命の一因は、陰極から発光層への電子注入効率を高くし、陰極電極としての安定性を保つため、例えば、仕事関数の小さい（活性な）金属 Mg と、仕事関数の大きい（安定な）金属 Ag の合金を陰極材料として用いていることが挙げられる。このような合金電極の場合、Mg 単体の電極のように急激な酸化は生じないが、大気中の水分と徐々に反応して酸化が進み、劣化するからである。

【0005】一方、例えば特開平 9-17574 号公報に示されるように、発光層と金属陰極電極との間に電子注入層を設け、Al 等の仕事関数が大きい金属を陰極電極に用い、電子注入層としてアルカリ金属の化合物（酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化物、窒化物、アルカリ金属塩）或いはアルカリ土類金属の酸化物などを用いることが提案されている。これらの材料は単体の

アルカリ金属に比較して化学的に安定であるため、電子注入層にこれらアルカリ金属の化合物又はアルカリ土類金属の酸化物を用いることで、素子の長寿命化が可能となっている。また、このような電子注入層を設けることで、電子の注入効率などが向上することが見い出されている。この注入効率の向上は、電子注入層のアルカリ金属の化合物或いはアルカリ土類金属の酸化物によって、陰極電極から有機発光層を見た場合の電子に対する障壁が低下し、発光層に電子が注入されやすくなることに起因している。このため、陰極電極として仕事関数の大きな材料を用いても、低い駆動電圧での高効率な電子注入が可能となり、素子の発光効率の向上に寄与することとなる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電子注入層に用いられているこれらアルカリ金属の化合物（酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化物、窒化物、アルカリ金属塩）や、アルカリ土類金属の酸化物は、アルカリ金属単体に比べれば安定であるとはいえ、水分の吸着や潮解性の性質を有する。このため成膜中においても、成膜後素子が形成された後においても、水と反応し、化合物自体の変質或いは吸着した水により陰極電極が酸化されてしまい、素子の寿命は依然として不十分である。

【0007】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、素子寿命が長く、かつ発光効率の高い有機 EL 素子の提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明はなされたものであり、基板上に形成された透明陽極電極と、陰極電極との間に、正孔輸送層、有機材料からなる発光層、電子注入層をこの順で挟持し、前記陽極電極から前記正孔輸送層を介して前記発光層に正孔を注入し、前記陰極電極から前記電子注入層を介して前記発光層に電子を注入することで前記発光層を発光させる有機 EL 素子であって、前記電子注入層として、アルカリ土類金属のフッ化物を含む材料を用いることを特徴とする。

【0009】また、本発明において、該電子注入層の厚みは、0.1 nm～20 nm の範囲内とすることが好適である。

【0010】本発明では、このように電子注入層にアルカリ土類金属のフッ化物（ $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$ ）を使用することにより、有機 EL 素子の安定性と素子の寿命の改善を可能としている。これは、アルカリ土類金属のフッ化物が、従来用いられているアルカリ金属の化合物或いはアルカリ土類金属の酸化物に比べて水との反応性が低く、成膜中における吸水が少ないためである。また、成膜後、外部からの水の侵入に対しても低い吸水性を示すことも理由の一つである。更に、アルカリ土類金属のフッ化物は、アルカリ金属の化

合物に比べて融点が高いため、耐熱安定性も改善することができる。また、本発明では、電子注入層を設けることで、陰極電極から発光層への電子注入が容易、つまり電子注入効率の向上が可能であり、素子の駆動電圧を低くでき、高い発光効率を実現することができる。

【0011】アルカリ金属の化合物或いはアルカリ土類金属の酸化物は、図2(a)のような面心立方構造(NaCl構造)又は図2(b)のような体心立方構造(CsCl構造)を備える。面心立方構造は、 $\text{Na}^+$ (或いは $\text{Cl}^-$ )の構成する八面体の隙間に $\text{Cl}^-$ (或いは $\text{Na}^+$ )が入り込むような構造であり、各 $\text{Na}^+$ の周りには6個の $\text{Cl}^-$ が位置し、各 $\text{Cl}^-$ の周りには6個の $\text{Na}^+$ が位置する。体心立方構造は、六面体の各格子点に $\text{Cl}^-$ (或いは $\text{Cs}^+$ )が位置し、各格子点の対角線の交点、つまり六面体の中心に $\text{Cs}^+$ (或いは $\text{Cl}^-$ )が位置している。

【0012】これに対し、アルカリ土類金属のフッ化物は、図2(c)のようにホタル石( $\text{CaF}_2$ )構造又は図2(d)の用にルチル( $\text{TiO}_2$ )構造を備えている。ホタル石構造は、例えば、 $\text{Ca}^{2+}$ が面心立方構造をとり、 $\text{Ca}^{2+}$ の構成する四面体の隙間に $\text{F}^-$ が入り込んでいる。そして、各 $\text{Ca}^{2+}$ の周りに8個の $\text{F}^-$ が位置し、各 $\text{F}^-$ の周りに4個の $\text{Ca}^{2+}$ が位置する。ルチル構造は、 $\text{Ti}^{4+}$ が体心立方格子構造をとり、この $\text{Ti}^{4+}$ の周りに6個の $\text{O}^{2-}$ が位置し、この6個の $\text{O}^{2-}$ が八面体を構成し、各 $\text{O}^{2-}$ の周りに3個の $\text{Ti}^{4+}$ が位置する。

【0013】アルカリ土類金属のフッ化物の結晶構造は、このようにホタル石構造或いはルチル構造をとるため、水を吸収し難く、潮解性を示さないとともに、電子注入層を構成した場合に、均一な膜を形成することができる。従って、有機EL素子の発光面上における発光ムラが小さくなり、素子の特性向上にも寄与する。

【0014】また、本発明において、電子注入層の材料としては、アルカリ土類金属のフッ化物単独には限られず、アルカリ土類金属のいずれかのフッ化物を含有していれば、他にアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物を含んでも良い。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態(以下実施形態という)について、図面に基づいて説明する。

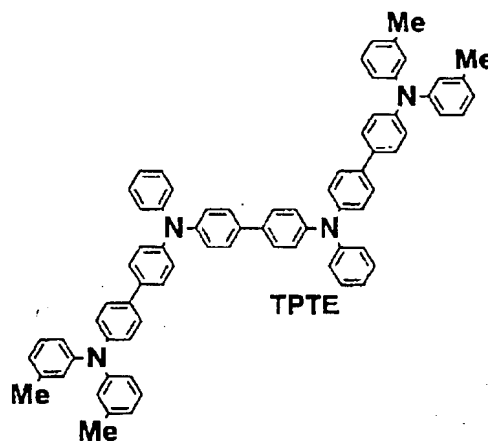
【0016】図1は、本実施形態に係る有機EL素子の構成を示す図である。ガラス基板10の上には、透明陽極電極12が形成されている。この透明陽極電極12は、ITO(Indium Tin Oxide)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ などが利用される。透明陽極電極12の上には、有機材料からなる正孔輸送層14及び発光層16が積層形成される。

【0017】正孔輸送層14には、主として芳香族アミン系材料が用いられる。例えば下式(1)に表すようなTPTE(トリフェニルアミン4量体)や、下式(2)

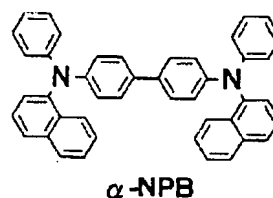
に表すような $\alpha$ -NPB(Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine)が好適である。

【0018】

【化1】



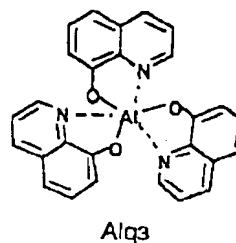
【化2】



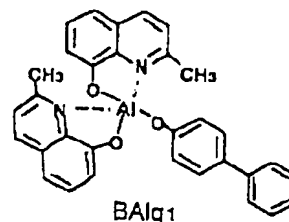
また、発光層16には、これまでに報告されている既知のどの材料を用いてもよい。例えば、化学式(3)~(20)に示すような青色から黄緑発光までの材料が利用可能である。

【0019】

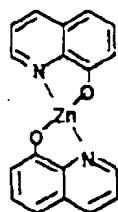
【化3】



【化4】

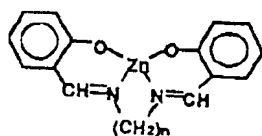


【化5】



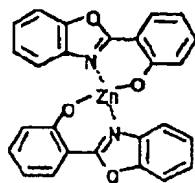
Znq2

【化 6】

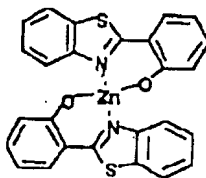


1AZM-Hex

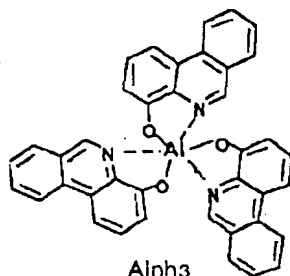
【化 7】

Zn(BOZ)<sub>2</sub>

【化 8】

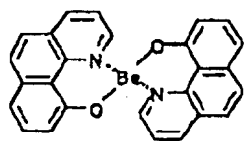
Zn(BTZ)<sub>2</sub>

【化 9】



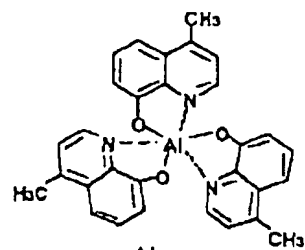
Alq3

【化 10】



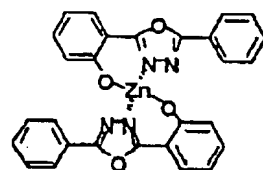
Bebq2

【化 11】



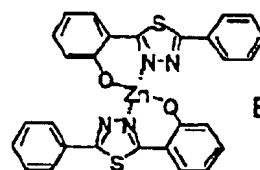
Almq3

【化 12】



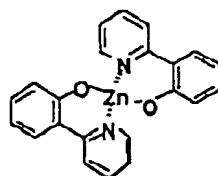
EM1

【化 13】



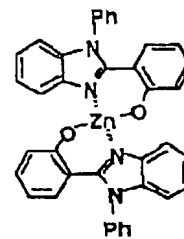
EM2

【化 14】



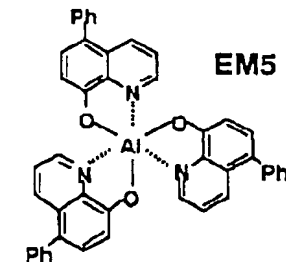
EM3

【化 15】



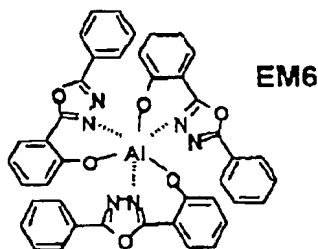
EM4

【化 16】

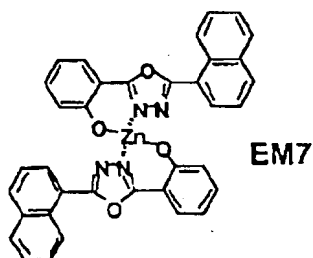


EM5

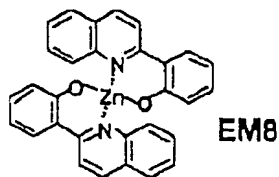
【化 17】



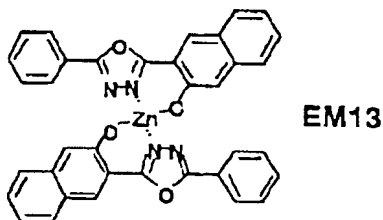
【化 18】



【化 19】



【化 20】

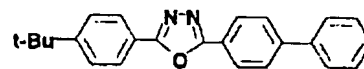


発光層 16 の上には、本実施形態の特徴であるアルカリ土類金属のフッ化物 ( $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ ) を材料として含む電子注入層 18 が形成されている。この電子注入層 18 は、概ね  $0.1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$  の範囲内の厚さとする。電子注入層 18 の上には金属陰極電極 20 が形成されている。この金属陰極電極 20 の材料は、特に限定されず、例えば一般的な Al や Ag などが利用可能な他、Au、Cu、Cr などの金属材料でも良く、さらには ITO や ZnO 等の透明導電性酸化物を用いてもよい。

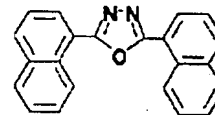
【0020】また、発光層 16 と電子注入層 18 との間には、図示しない電子輸送層を設けても良い。この電子輸送層の材料としては、例えば化学式 (21) ~ (24) に示すようなオキシジアゾール系の材料などが利用可能である。

【0021】

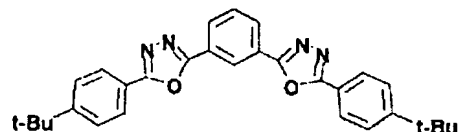
【化 21】



【化 22】



【化 23】



【化 24】



【0022】

【実施例】【実施例 1】次に、図 1 に示す本発明の有機 EL 素子の実施例 1 について説明する。

【0023】基板としては、透明陽極電極 12 として ITO が予め形成されているガラス基板 10 を用い、この基板に対し、有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン 56

(フルウチ化学)、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄を施した。その後 ITO 表面の有機汚染物質を除去するために、UV オゾン処理を行い、素早く基板を真空蒸着装置にセットした。次に、真空中で装置内に有機膜用のマスクを装着し、カーボンつつば加熱により、有機膜として、トリフェニルアミン四量体層 (正孔輸送層 14)、キノリノールアルミ錯体 (発光層 16) の順に成膜した。

【0024】その後、真空中でマスクを陰極用のものに変更し、真空蒸着法により、アルカリ土類金属のフッ化物  $\text{SrF}_2$  をクヌーセンセル加熱して  $0.5\text{ nm}$  の厚さの電子注入層 18 を形成し、続いて Al をクヌーセンセル加熱して  $150\text{ nm}$  の厚さの金属陰極電極 20 を形成した。なお、各膜の形成にあたり、真空蒸着装置内の真空度は、例えば  $2 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  以下に設定し、更に成膜レートは、例えば有機膜及び  $\text{SrF}_2$  については約  $3\text{ nm/min}$ 、Al については  $50 \sim 100\text{ nm/min}$  とした。また、この実施例において、有機 EL 素子の発光面積は  $9\text{ mm}^2$  に設定している。

【0025】このような実施例 1 の方法によって作成した有機 EL 素子 (金属陰極電極 Al / 電子注入層  $\text{SrF}_2$ ) の発光輝度の寿命特性、印加電圧-発光輝度特性、注入電流密度-発光輝度特性、注入電流密度-発光効率特性の評価結果について、以下図 3 ~ 図 6 を参照して説明する。なお、各図 3 ~ 図 6 では、比較例 1 として金属陰極電極 Al と発光層との間に電子注入層を設けない構

造の有機EL素子、比較例2として金属陰極電極Alとアルカリ金属のフッ化物LiFからなる電子注入層を備えた構造の有機EL素子を用い、これらの素子を上記実施例1と同様の条件で形成し、それぞれの特性について実施例1の有機EL素子と比較している。

【0026】図3は、発光輝度の寿命特性であり、縦軸は相対輝度、横軸は対数軸による素子の駆動時間（経過時間）を示している。また、図3は、上記実施例1、比較例1及び2の有機EL素子に対し、十分に窒素置換したチャンバー内において、駆動電流として素子に直流1mA（11mA/cm<sup>2</sup>）を流し、発光輝度が初期の半分（相対輝度0.5）になるまでの素子寿命を示している。図3に示されるように、電子注入層なしの比較例1は、0.5時間程度で相対輝度が0.5以下に低下してしまっておりその寿命は非常に短い。LiFの電子注入層を備える比較例2では、60時間程度で相対輝度が0.5以下となっている。これらに対し、実施例1の有機EL素子は、駆動時間60時間付近でも相対輝度は0.6程度にしか低下しておらず、電子注入層としてアルカリ土類金属のフッ化物SrF<sub>2</sub>を用いることで素子の寿命が長くなっていることが分かる。

【0027】図4は、実施例1、比較例1及び比較例2の各有機EL素子の印加電圧－発光輝度特性を示し、縦軸は発光輝度（cd/m<sup>2</sup>）、横軸は陽極－陰極間への印加電圧（V）である。図4に示されるように、実施例1の素子は、比較例2の素子よりも多少劣るものの、電子注入層なしの比較例1の素子と比較して十分な低電圧駆動が可能となっている。

【0028】図5は、実施例1、比較例1及び2の有機EL素子の注入電流密度－発光輝度特性を示している。また図6は、注入電流密度－発光効率特性を示している。なお、図5において、縦軸が発光輝度（cd/m<sup>2</sup>）、横軸が対数軸による注入電流密度（mA/cm<sup>2</sup>）、図6においては縦軸が発光効率（lm/W）、横軸が対数軸による注入電流密度（mA/cm<sup>2</sup>）である。図5に示されるように、実施例1の有機EL素子の注入電流密度に対する発光輝度は、比較例2とほぼ同等であり、また図6に示されるように発光効率についても実施例1の有機EL素子は、比較例2と同程度の高い発光効率特性が得られている。

【0029】以上まとめると、実施例1の有機EL素子によれば、電子注入層としてアルカリ金属のフッ化物を用いた素子（比較例2）に対し、これと同程度の高い発光効率を実現しつつ、素子の寿命を5～10程度長くすることを可能としている。

【0030】〔実施例2〕実施例2では、電子注入層の材料として上記実施例1のSrF<sub>2</sub>（厚さ0.5nm）の代わりに、同じくアルカリ土類金属のフッ化物であるCaF<sub>2</sub>（厚さ0.5nm）を用いた有機EL素子を作製している。材料を変更する以外他層の材料及び製造

条件は実施例1と同一である。

【0031】実施例2の有機EL素子（金属陰極電極Al／電子注入層CaF<sub>2</sub>）と実施例1と同様の比較例1及び2の有機EL素子における発光輝度の寿命特性、印加電圧－発光輝度特性、注入電流密度－発光輝度特性、注入電流密度－発光効率特性の評価結果については、図7～図10に示す。

【0032】図7は、実施例2と比較例1及び2の各有機EL素子の発光輝度の寿命特性である。図7に示されるように実施例2の有機EL素子は、駆動時間60時間付近でも相対輝度は0.6程度にしか低下せず、電子注入層としてアルカリ土類金属のフッ化物CaF<sub>2</sub>を用いた場合にも、SrF<sub>2</sub>を用いた場合と同様に（実施例1及び図3参照）、素子の寿命が長くなっていることが分かる。

【0033】図8は、実施例2、比較例1及び比較例2の各有機EL素子の印加電圧－発光輝度特性を示している。図8に示されるように、実施例2の有機EL素子においても、上記実施例1の素子と同様に（図4参照）、比較例2の素子よりも多少劣るものの、電子注入層なしの比較例1の素子と比較して十分な低電圧駆動が可能となっている。

【0034】図9は、実施例2、比較例1及び2の有機EL素子の注入電流密度－発光輝度特性、図10は、各素子の注入電流密度－発光効率特性を示している。図9に示されるように、実施例2の有機EL素子の注入電流密度に対する発光輝度は、比較例2とほぼ同等であり、発光効率についても図10に示されているように実施例2の有機EL素子は、比較例2と同程度の高い発光効率特性が得られている。このように実施例2の有機EL素子は、その注入電流密度に対する発光輝度特性、及び発光効率について、実施例1と同様に高い特性が得られている（図5、図6参照）。

【0035】〔実施例3〕実施例3では、電子注入層として、上記実施例1及び2のSrF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>（厚さ0.5nm）の代わりに、同じくアルカリ土類金属のフッ化物であるBaF<sub>2</sub>及びMgF<sub>2</sub>（厚さ0.5nm）を用いた有機EL素子を作製した。電子注入層以外の材料は、実施例1と同一である。但し、有機材料の正孔輸送層及び発光層の膜厚をそれぞれ70nmと厚くしている。また、この実施例3では、有機膜を作製した後、金属電極用のマスクに変更するために、一度、大気中に試料を取り出している。その他の製造条件は実施例1と同じである。

【0036】実施例3の有機EL素子（金属陰極電極Al／電子注入層BaF<sub>2</sub>、金属陰極電極Al／電子注入層MgF<sub>2</sub>）と、同じ膜厚の有機膜を備えた比較例3（金属陰極電極Al／電子注入層LiF）と、同様の有機膜を備えた比較例4（金属陰極電極MgAg、電子注入層なし）のそれぞれの発光輝度の寿命特性、印加電圧



一発光輝度特性、注入電流密度－発光輝度特性、注入電流密度－発光効率特性の評価結果については、図 11～図 15 に示す。なお、金属陰極電極としての MgAg 電極は、Al 電極などと並んで一般的に使用されている電極である。

【0037】図 11 は、発光輝度の寿命特性である。実施例 3 では、素子作製工程中でマスク交換のため一旦大気に試料を曝している。このため、実施例 1 及び 2 の特性に比べると、有機膜に水が吸着するため、輝度の半減寿命が短くなっている。しかし、同じ条件で作製した比較例 3 及び 4 と比べると、実施例 3 の BaF<sub>2</sub> 及び MgF<sub>2</sub> を用いた有機 EL 素子は、その寿命が大幅に改善されている。金属陰極電極成膜前に試料を大気中に取り出し、有機膜の表面に水が吸着したような条件であっても、アルカリ土類金属のフッ化物である BaF<sub>2</sub> 及び MgF<sub>2</sub> を電子注入層として用いることにより素子特性が安定となり、輝度の半減寿命も十分長くなることがわかる。

【0038】図 12 は、実施例 3、比較例 3 及び 4 の有機 EL 素子の印加電圧－発光輝度特性を示している。実施例 3 の BaF<sub>2</sub> 及び MgF<sub>2</sub> を用いた素子は、比較例 3 と比べると発光開始電圧がやや高いが、電子注入層を備えない比較例 4 よりも発光開始電圧は低く、十分な低電圧駆動が可能である。

【0039】図 13 は、実施例 3、比較例 3 及び 4 の有機 EL 素子の注入電流密度－発光輝度特性を示している。なお、図 13 において、縦軸が対数軸による発光輝度 (cd/m<sup>2</sup>)、横軸が対数軸による注入電流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) である。また、図 14 は、図 13 の特性に関し、注入電流密度 0～200 mA/cm<sup>2</sup> までの間の発光輝度を表している。図 13 及び図 14 に示されるように、実施例 3 の素子の注入電流密度に対する発光輝度は、比較例 3 及び 4 とほぼ同一である。

【0040】また、図 15 は、注入電流密度－発光効率を示している。図 15 に示されるように比較例 3 の Al/LiF の素子よりもやや発光効率は低下しているものの、比較例 4 の MgAg 電極の素子に比べると十分な発光効率が得られていることがわかる。このように有機膜の膜厚を実施例 1 及び 2 よりも厚くしたり、金属陰極電極形成前に大気中での工程が付加されて有機膜表面に水が吸着した状態になっていても、安定に素子を作製することができる。そして、実施例 1 及び 2 と同様に、注入電流密度－発光輝度特性、注入電流密度－発光効率特性とともに高い特性が得られている。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明では、電子注入層の材料としてアルカリ土類金属のフッ化物を用いることで、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べ、水との反応性が小さく、吸水し難く、これにより有機 EL 素子としての寿命を延ばすことを可能としている。一方で、素子の発光効率は従来のアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物を用いた場合と同程度とすることができる。従って、高い発光効率で、寿命の長い有機 EL 素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態に係る有機 EL 素子の構成を示す図である。

【図 2】 アルカリ土類金属のフッ化物とアルカリ金属の化合物及びアルカリ土類金属の酸化物の結晶構造の相違を示す図である。

【図 3】 実施例 1 及び比較例の有機 EL 素子の発光輝度の寿命を示す図である。

【図 4】 実施例 1 及び比較例の有機 EL 素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図 5】 実施例 1 及び比較例の有機 EL 素子の注入電流密度と発光輝度との関係を示す図である。

【図 6】 実施例 1 及び比較例の有機 EL 素子の注入電流密度と発光効率との関係を示す図である。

【図 7】 実施例 2 及び比較例の有機 EL 素子の発光輝度の寿命を示す図である。

【図 8】 実施例 2 及び比較例の有機 EL 素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図 9】 実施例 2 及び比較例の有機 EL 素子の注入電流密度と発光輝度との関係を示す図である。

【図 10】 実施例 2 及び比較例の有機 EL 素子の注入電流密度と発光効率との関係を示す図である。

【図 11】 実施例 3 及び比較例の有機 EL 素子の発光輝度の寿命を示す図である。

【図 12】 実施例 3 及び比較例の有機 EL 素子の印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

【図 13】 実施例 3 及び比較例の有機 EL 素子の注入電流密度と発光輝度との関係を示す図である。

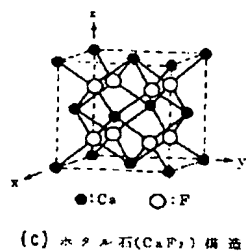
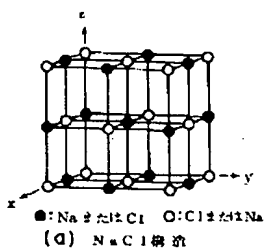
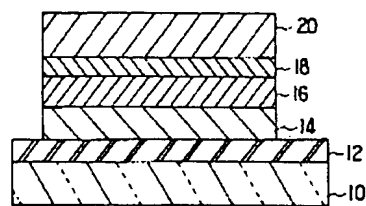
【図 14】 図 13 の一部を拡大して特性を示した図である。

【図 15】 実施例 3 及び比較例の有機 EL 素子の注入電流密度と発光効率との関係を示す図である。

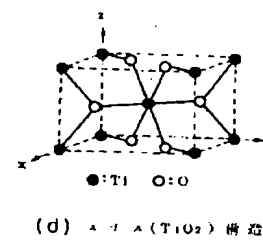
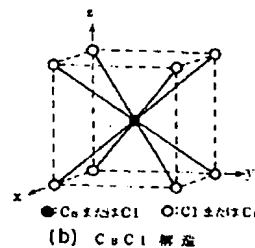
【符号の説明】

10 ガラス基板、12 透明陽極電極、14 正孔輸送層、16 発光層、18 電子注入層（アルカリ土類金属のフッ化物）、20 金属陰極電極。

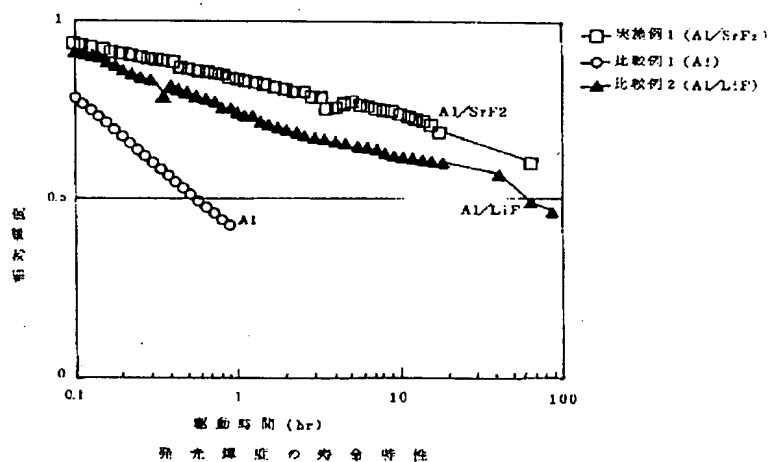
【図1】



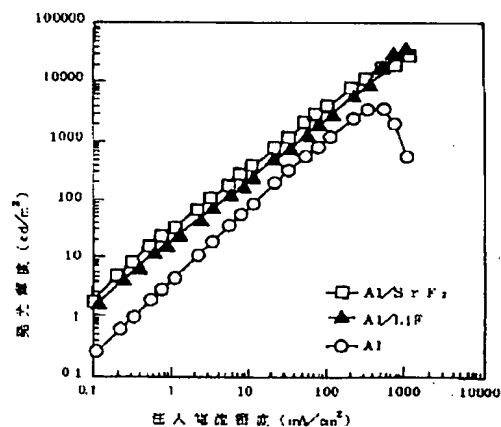
【図2】



【図3】

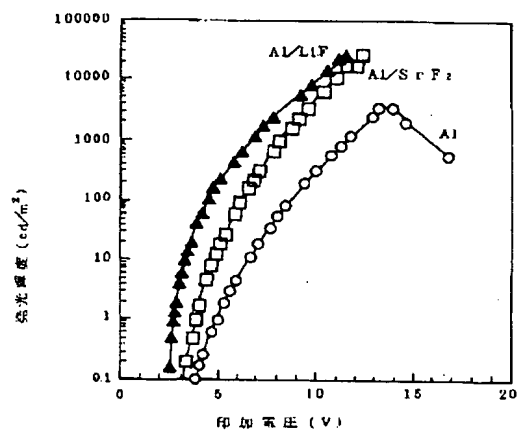


【図5】



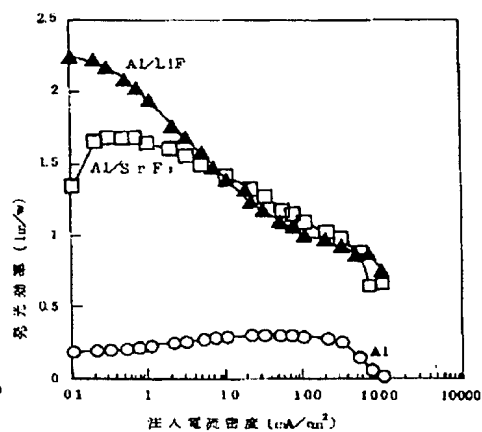
注入電流密度 - 発光輝度特性

【図4】



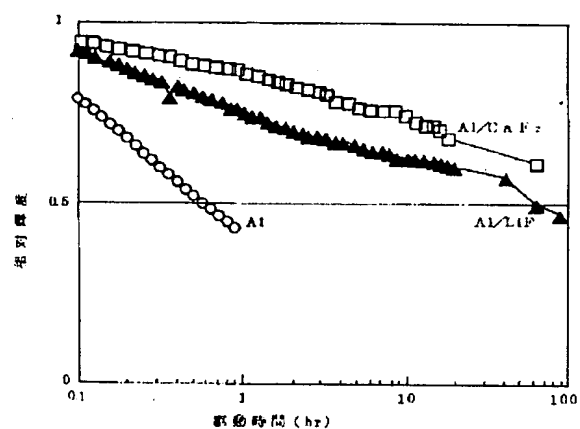
印加電圧－発光輝度特性

【図6】



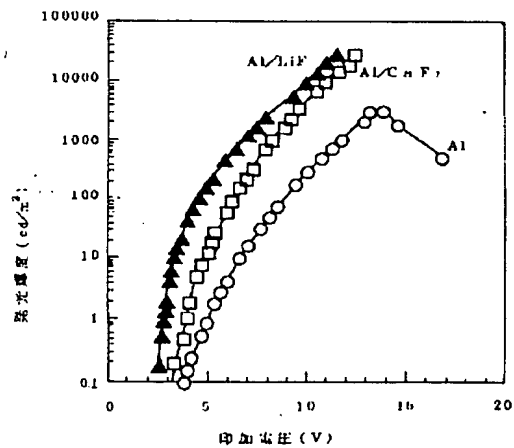
注入電流密度－発光効率特性

【図7】



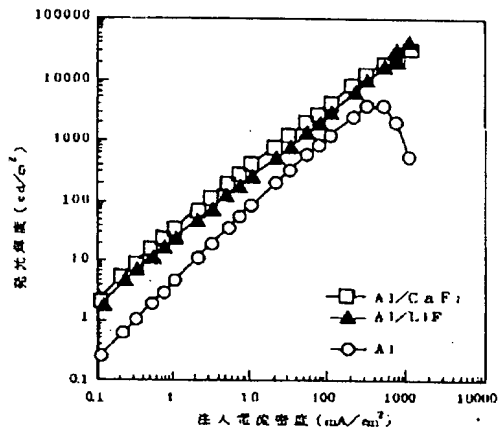
発光輝度の寿命特性

【図8】



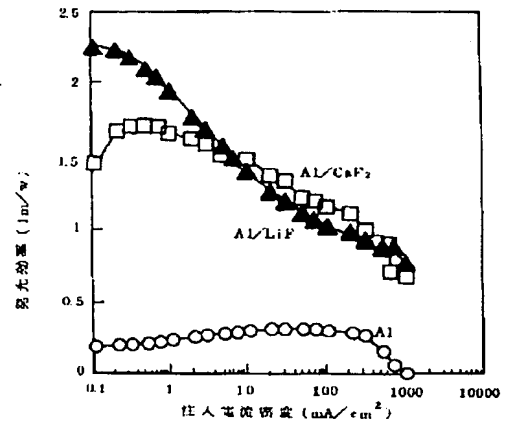
印加電圧－発光輝度特性

【図9】



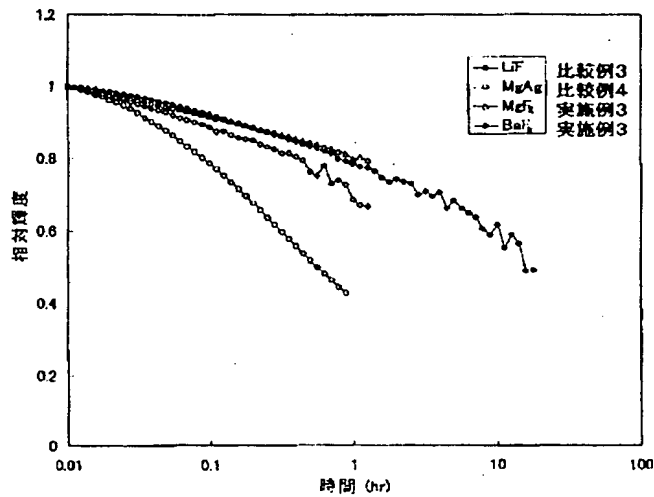
注入電流密度-発光強度特性

【図10】



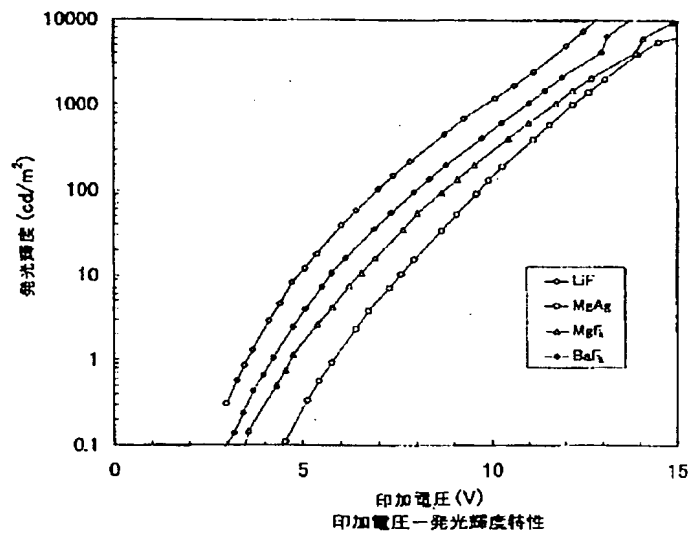
注入電流密度-発光効率特性

【図11】

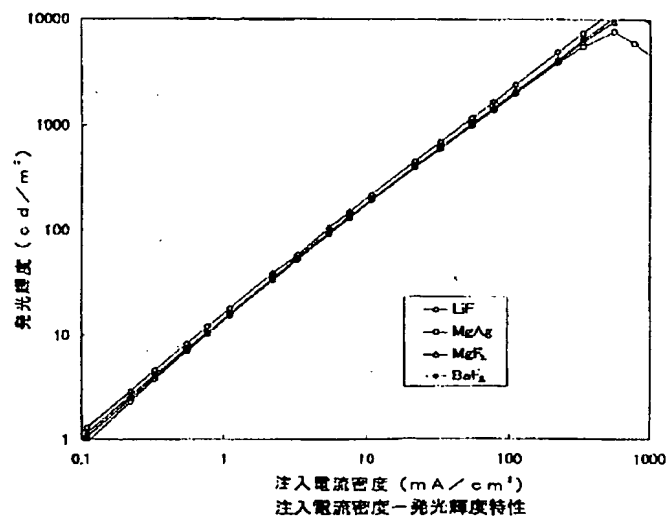


発光強度の寿命特性

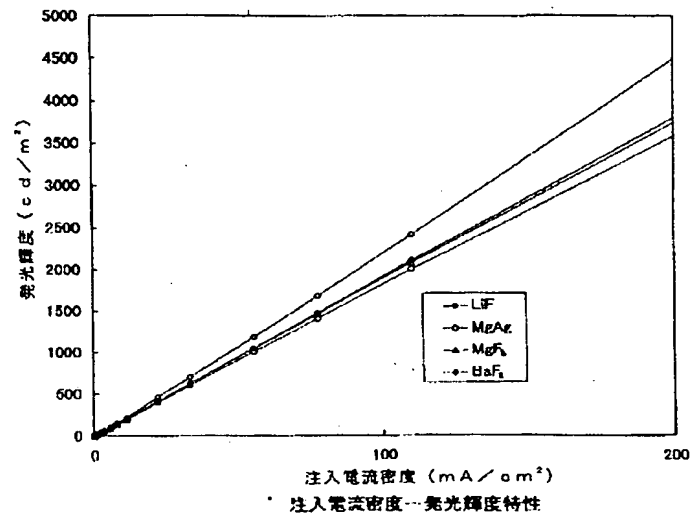
【図 12】



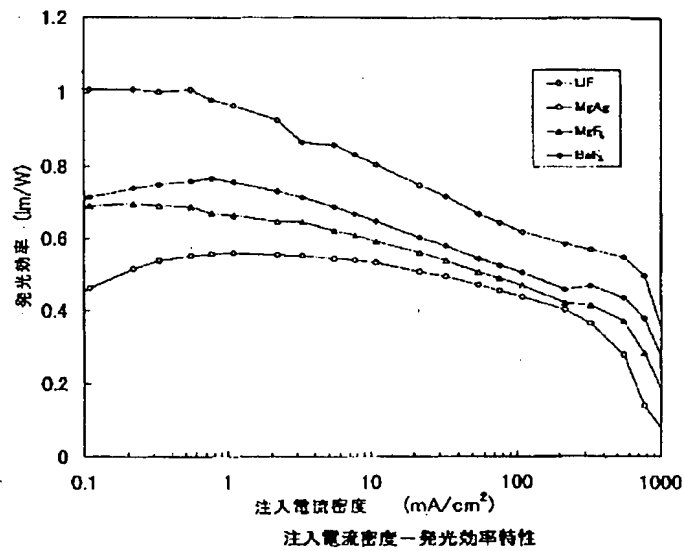
【図 13】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(72)発明者 時任 静士  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内